УДК 541.128

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА НА ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА НИТРИД КРЕМНИЯ

И.А. Курзина

Томский государственный архитектурно-строительный университет
E-mail: kurzina99@mail.ru

Платиновые и палладиевые катализаторы, нанесенные на нитрид кремния (Si_3N_4) в количестве 0,12; 0,55 и 0,87 мас. %, изучены в процессе глубокого окисления метана. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы свойства поверхности образцов до и после каталитической реакции. Найдена взаимосвязь между каталитическими и физико-химическими свойствами образцов. Установлено, что металлические частицы платины для свежеприготовленных систем характеризуются средним размером 1,7...5,3 нм, в то время как после каталитической реакции обнаружено формирование кристаллитов Pt с размером до 30...70 нм. Предположено, что наблюдаемая дезактивация платиновых катализаторов в реакции глубокого окисления метана связана с кристаллизацией металлических частиц и их уносом с продуктами реакции. Показано, что (0,5 мас. % Pd)/Si_3N_4 образец более активен и стабилен из числа изученных катализаторов.

Введение

Благородные металлы, особенно платина и палладий, проявляют высокую каталитическую активность во многих химических реакциях [1]. Платиновые катализаторы широко используют в процессах нефтепереработки; палладиевые катализаторы нашли применение в процессах гидрирования непредельных органических соединений. Наряду с этим, металлы платиновой группы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях глубокого окисления органических веществ и оксида углерода, и по своей активности (в расчете на один атом активного вещества) они значительно превосходят другие катализаторы. Широкому применению благородных металлов в качестве катализаторов глубокого окисления препятствует их высокая стоимость, поэтому чаще используют нанесенные системы. В качестве носителей чаще всего применяют оксиды алюминия, кремния и алюмосиликаты [1]. Однако такие катализаторы часто теряют свою активность в высокоэкзотермических реакциях, проводимых при высоких температурах. Причинами дезактивации нанесенных систем при высоких температурах может быть низкая термостабильность образцов, спекание и агломерация металлических частиц на носителе.

С целью повышения стабильности металлических катализаторов другие материалы, в частности, кремниевые карбиды и нитриды, имеющие высокую термостабильность, могут быть использованы в качестве носителей [2]. Нитрид кремния, характеризующийся высокой прочностью и удельной теплопроводностью, коррозийной устойчивостью и низкой скоростью окисления, представляется наиболее перспективным носителем для металлических катализаторов [2–4]. Эффективность нанесенных систем будет определяться природой подложки, а также составом, структурой и распределением металлической фазы на поверхности образцов [1, 3, 4]. В связи с этим представляет интерес изучение физико-химических свойств поверхности платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных на нитрид кремния, в процессе глубокого окисления метана.

Нами с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии рассмотрены морфологические и электронные свойства Pt и Pd катализаторов, нанесенных на Si_3N_4. Представлены также результаты испытания этих систем в реакции глубокого окисления метана.

Методика эксперимента

Для приготовления Pt и Pd катализаторов в качестве носителя использован нитрид кремния (Si_3N_4) производства фирмы «Goodfellow» с удельной поверхностью 7 м^2/г и средним размером частиц 1 мкм. Фазовый анализ носителя определен рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра «BRUKER D5005».

Платиновые и палладиевые катализаторы приготовлены пропиткой Si_3N_4 соответствующим количеством ацетилацетонатов Pt (II) и Pd(II), растворенных в толуоле. После просушки при 80 °C,

образцы выдерживали в потоке аргона при 500 °С в течение 2 ч, затем, при 350 °С три часа в потоке кислорода и в завершении в потоке водорода при 500 °С в течение 2 ч. На всех этапах приготовления катализаторов скорость составляла 1 °С·мин$^{-1}$. Данный способ приготовления позволяет формировать наноразмерные металлические частицы с равномерным распределением на поверхности носителя [3, 4]. В работе использованы (0,12 мас. % Pt)/Si_3N_4, (0,55 мас. % Pt)/Si_3N_4, (0,87 мас. % Pt)/Si_3N_4 и (0,49 мас. % Pd)/Si_3N_4 образцы. В обозначениях каталитических систем указаны исходные количества металла на носителе.

Реакция глубокого окисления метана на Pt и Pd катализаторах исследована в проточном кварцевом реакторе. В экспериментах использована реакционная смесь $CH_4/O_2/N_2$ в (%) соотношении 2,5/19,5/78 при скорости подачи 100 мл/мин. Каталитическая реакция исследована на свежеприготовленных образцах в условиях линейно изменяющейся температуры (3 °С·мин$^{-1}$) в интервале 25...650 °С, а также на катализаторах, предварительно выдержанных в течении 3 ч при 650 °С в потоке реакционной смеси (скорость подъема температуры 1 °С·мин$^{-1}$). Состав реагентов на выходе из реактора контролировался масс-спектрометрически. В продуктах реакции обнаружены только CO_2 и H_2O. Активность платиновых катализаторов в реакции глубокого окисления метана характеризовали значениями конверсии CH_4 и температурой достижения 50 и 100 % конверсии метана.

Содержание активного компонента на носителе определено на атомно-эмиссионном спектрометре «ICP» с ошибкой, не превышающей 2 %. Предварительно нанесенный металл был растворен в смеси кислот $H_2SO_4/HNO_3/HF$ и $HF/HCl/HNO_3$ по методике [5]. Элементный состав поверхности образцов и электронные свойства нанесенных металлов до и после реакции глубокого окисления метана изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре «ESCALAB 200R» с использованием излучения MgKα ($h\nu$=1253,6 эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии, учитывался методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовался N1s-спектр от носителя с энергией связи $E_{св}$=397,6 эВ. Расчет атомных соотношений Me/Si основывался на измерении площадей соответствующих РФЭС линий (Pt4f, Pd3d и Si2p) с учетом факторов атомной чувствительности элементов [6].

Морфология носителя и катализаторов до и после каталитической реакции исследована с использованием электронной просвечивающей микроскопии (ПЭМ) на микроскопе «JEOL 2010» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед ПЭМ-исследованиями суспензию полученных образцов в этаноле диспергировали на ультразвуковой установке и затем наносили на опорную медную сеточку, покрытую углеродной пленкой.

Результаты и их обсуждение

Носитель-нитрид кремния

Рентгеновский спектр и электронно-микроскопическое изображение нитрида кремния представлены на рис. 1.

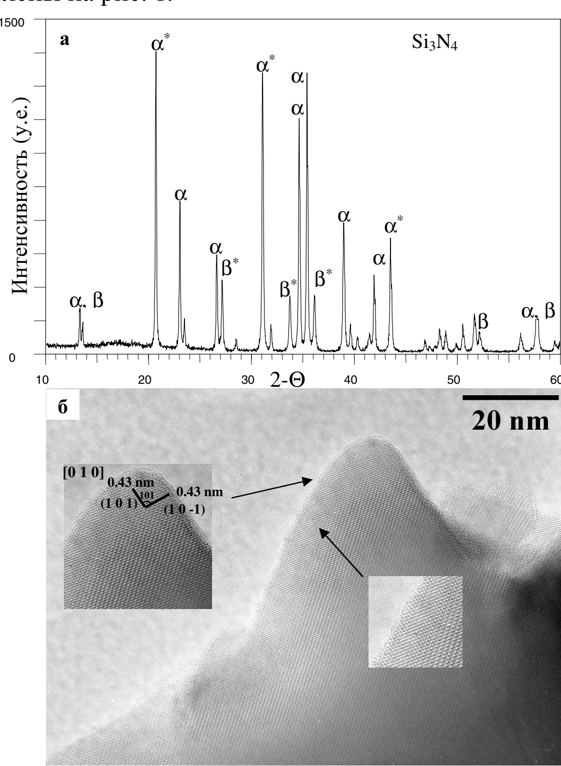


Рис. 1. *Дифракционная картина (а) и электронно-микроскопическое изображение (б) носителя нитрида кремния. Линии (*) использованы для расчета соотношения α/β фаз*

Для нитрида кремния характерны узкие и интенсивные дифракционные максимумы (рис. 1, *а*), которые являются характерным признаком высоко окристаллизованного материала. Высокая окристаллизованность нитрида кремния подтверждена также ПЭМ-исследованиями. Как можно заметить (рис. 1, *б*) частицы нитрида характеризуются упорядоченными атомными рядами в плоскости [010] образца.

Рентгенофазовым анализом показано, что в образце присутствуют две фазы: низкотемпературная модификация Si_3N_4 (α-фаза) и высокотемпературная (β-фаза) [2]. Обе модификации имеют гексагональную структуру с одинаковыми *a* и *b* параметрами, в то время как параметр с для α-фазы в два раза больше чем для β-фазы. Структура β-фазы более организована и составлена из колец с чередующимися атомами кремния и азота ABAB. Структура α-фазы содержит тот же самый AB-слой и дополнительный слой CD, подобный AB, за исключением того, что он повернут на 180° относительно *c*-оси. Согласно рентгенофазовому анализу соотношение α- и β-фаз составляет α/β=5,8, что свидетельствует о преимущественном содержании α-фазы в материале носителя. Кроме основных фаз

(α- и β) в образце также обнаружены примеси Si с концентрацией, не превышающей 0,5 мас. % (рис. 1, *а*).

РФЭС методом исследован элементный состав поверхности нитрида кремния. Кроме азота и кремния были обнаружены углерод в следовых количествах (0,5 ат. %) и кислород (18 ат. %), присутствующий на поверхности в виде оксида кремния нестехиометрического состава.

Pt/Si_3N_4 катализаторы

Основные физико-химические свойства поверхности полученных катализаторов представлены в таблице. Согласно данным химического анализа, количество нанесенной на нитрид кремния платины для свежеприготовленных образцов составило 0,12; 0,55 и 0,87 мас. % (табл.).

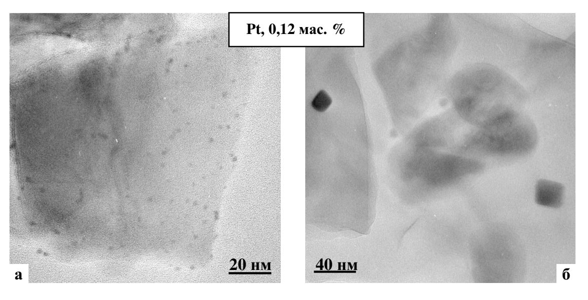
Таблица. *Свойства поверхности Pt/Si_3N_4 и Pd/Si_3N_4 катализаторов*

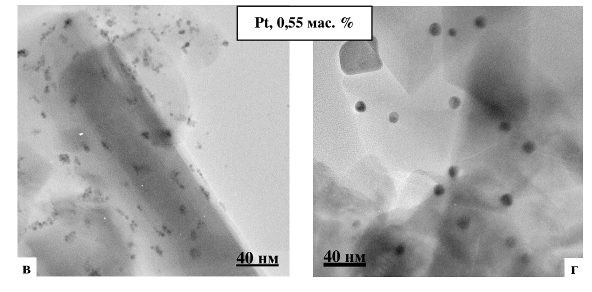
Me/Si_3N_4	Количество металла на носителе, мас. %		Энергия связи, эВ, Pt $4f_{7/2}$ Pd $3d_{5/2}$		Соотношение [Pt4f]/[Si2p] [Pd 3d]/[Si2p]		Средний размер металлических частиц, нм	
Me, мас. %	I	II	I	II	I	II	I	II
Pt, 0,12	0,12±0,002	0,12±0,002	72,05	71,1	0,008	0,003	1,7	5-30
Pt, 0,55	0,55±0,011	0,52±0,010	71,4	71,1	0,026	0,007	3,4	5-70
Pt, 0,87	0,87±0,017	0,83±0,017	71,4	71,1	0,032	0,012	5,3	5-40
Pd, 0,50	0,49±0,009	0,48±0,009	335,9	337,3	0,040	0,038	5,3	5,8

I – свойства свежеприготовленных катализаторов;
II – свойства образцов после реакции глубокого окисления метана

На рис. 2 приведены ПЭМ-изображения Pt/Si_3N_4 катализаторов. ПЭМ-исследования показали, что на поверхности свежеприготовленных систем присутствуют частицы платины в нанокристаллическом состоянии. Образец состава (0,12 мас. % Pt)/Si_3N_4 имел средний размер частиц, равный 1,7 нм (табл., рис. 2, *а*). Для остальных катализаторов наблюдалось незначительное увеличение размера металлических частиц, средний размер которых для (0,55 мас. % Pt)/Si_3N_4 образца составил 3,4 нм (табл., рис. 2, *в*), а для (0,87 мас. % Pt)/Si_3N_4 – 5,3 нм (табл., рис. 2, *д*).

В обзорных РФЭ-спектрах, полученных для всех свежеприготовленных платиновых катализаторов, кроме линий носителя присутствуют линии нанесенного металла. На рис. 3, *а*, приведены РФЭ-спектры основных уровней Pt4*f*. Из представленных данных видно, что с ростом количества нанесенной платины для свежеприготовленных систем наблюдается увеличение интенсивности РФЭ линии Pt 4*f* сигнала и соответственно соотношения Pt/Si (табл.). Для (0,12 мас. %Pt)/Si_3N_4 образца было найдено более высокое значение энергии связи ($E_{св}$=72,1 эВ), чем для массивной металлической платины ($E_{св}$=71,2 эВ). В то время, как положение линий Pt$4f_{7/2}$ ($E_{св}$=71,4 эВ) для (0,55 мас. % Pt)/Si_3N_4 и (0,87 мас. % Pt)/Si_3N_4 катализаторов весьма близко к металлическому состоянию. Энергия связи последнего отличается лишь на 0,2 эВ. Наблюдаемый сдвиг Pt $4f_{7/2}$ линии меньше, чем сдвиг, регистрируемый при окислении платины (>1 эВ), что свидетельствует о металлической природе нанесенных частиц. Подобное повышение энергии связи характерно для гетерогенных катализаторов, содержащих металлические наночастицы на поверхности носителя, особенно с размером 2...5 нм.





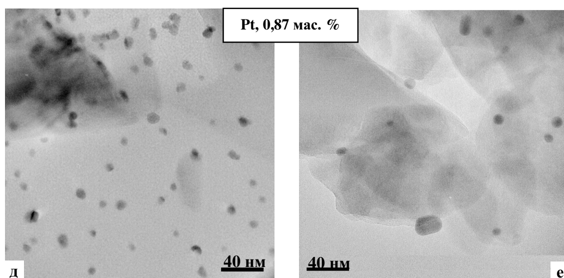


Рис. 2. *ПЭМ-изображения Pt/Si_3N_4 катализаторов до (а, в, д) и после каталитической реакции (б, г, е)*

Полученные платиновые катализаторы были исследованы в реакции глубокого окисления метана. Значения конверсии метана с ростом температуры для свежеприготовленных образцов и для систем, предварительно выдержанных в потоке реакционной смеси при 650 °С в течение 3 ч, представлены на рис. 3, *б*, *в*. Видно, что (0,12 мас. % Pt)/Si_3N_4 образец характеризуется низкой активностью (рис. 3, *б*). Полная конверсия метана не достигается вплоть до 650 °С, а 50 % конверсия CH_4 наблюдается только при 610 °С. Катализаторы, содержащие 0,55 и 0,87 мас. % Pt, показывают большие значения конверсии метана в сравнении с образцом с наименьшим количеством нанесенного металла (рис. 3, *б*). Конверсия метана, равная 50 %, достигается при 478 °С для (0,55 мас. % Pt)/Si_3N_4 и 468 °С для (0,87 мас. % Pt)/Si_3N_4 образцов. Однако,

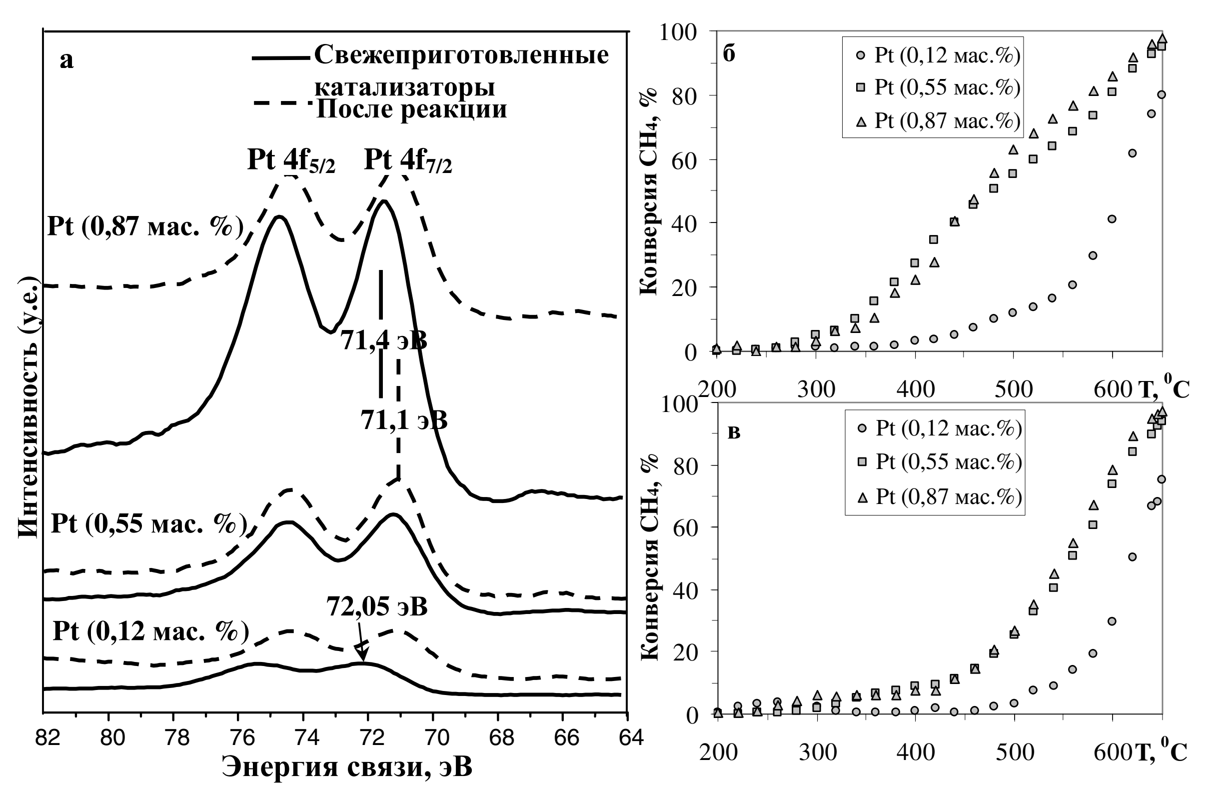


Рис. 3. *РФЭ-спектры в области Pt4f для Pt/Si_3N_4 образцов до и после каталитической реакции (а). Конверсия метана на свежеприготовленных Pt/Si3N4 катализаторах (б) и после выдержки образцов в потоке реакционной смеси в течение 3 ч при 650 °C (в) в зависимости от температуры реакции*

как можно заметить из рис. 3, *в*, для всех трех систем наблюдается снижение их активности после выдержки в потоке реакционной смеси. Только при температуре 615 °C (0,12 мас. % Pt)/Si_3N_4 катализатор характеризуется 50 % конверсией метана, а образцы с бульшим содержанием металла на носителе при 550...560 °C (рис. 3, *в*).

С целью объяснения причин наблюдаемой дезактивации были исследованы свойства поверхности платиновых катализаторов после реакции глубокого окисления метана. Согласно данным химического анализа (табл.), количество нанесенной платины после каталитической реакции для образца с наименьшим содержанием металла сохраняется неизменным (0,12 мас. % Pt). Для двух остальных катализаторов наблюдалось незначительное уменьшение содержания Pt на носителе, равное 0,52 и 0,83 мас. % (табл.), связанное, вероятно, с уносом металлической фазы (не более 5 %) с поверхности носителя с продуктами реакции.

Согласно ПЭМ-исследованиям, в ходе каталитической реакции на поверхности образцов происходит агломерация частиц металла с формированием кристаллитов, размером, значительно превышающим свежеприготовленные системы. Это хорошо заметно по ПЭМ-изображениям на рис. 1, *б, г, е*. На поверхности (0,12 мас. % Pt)/Si_3N_4 катализатора обнаружены Pt частицы с размерами от 5 нм до 30 нм (табл.). В то время как для других образцов наблюдались кристаллиты с размером до 40...70 нм (табл.).

Изучение Pt/Si_3N_4 образцов после реакции окисления метана методом РФЭС показало, что в ходе катализа не наблюдается окисления платиновых частиц. Энергия связи Pt $4f_{7/2}$ для всех катализаторов после реакции имеет значение 71,1 эВ, что близко к Есв массивной металлической платины (табл., рис. 3, *а*). Однако, как можно заметить из данных таблицы, наблюдается снижение соотношения Pt/Si, связанное с уменьшением интенсивности Pt 4*f* пиков. Это наиболее сильно проявляется для образца с максимальным количеством нанесенной платины (0,87 мас. % Pt)/Si_3N_4. Подобное изменение Pt 4*f* РФЭ-сигнала и соотношения Pt/Si в сравнении с исходным состоянием может быть связано с уносом платины и/или с агломерацией металлических частиц в ходе каталитической реакции. Необходимо отметить, что оба фактора имеют место в случае катализаторов с максимальным и средним количеством нанесения, в то время как для (0,12 мас. % Pt)/Si_3N_4 образца снижение соотношения Pt/Si связано только с агломерацией металлических частиц на поверхности носителя.

Pd/Si_3N_4 катализаторы

С целью сравнения каталитических свойств Pt и Pd в реакции глубокого окисления метана, приготовлен палладиевый катализатор, нанесенный на нитрид кремния в количестве (0,49 мас. % Pd). Основные физико-химические свойства (0,49 мас. % Pd)/Si_3N_4 образца представлены в таблице. Согласно данным химического анализа количество нане-

сенного на нитрид кремния палладия для свежеприготовленного образца и после каталитической реакции сохраняется практически неизменным 0,49...0,48 мас. % (табл.), что свидетельствует об отсутствии уноса активной фазы с продуктами реакции во время катализа.

Значения конверсии метана с ростом температуры для Pt и Pd образцов с одинаковым количеством нанесения (~0,5 мас. %), представлены на рис. 4, *а*. Можно заметить, что Pd катализатор более активен и стабилен в глубоком окислении метана в сравнении с Pt образцом. Температура 50 % конверсии метана (370 °C) характерна как для свежеприготовленного, так и для выдержанного в потоке реакционной смеси Pd катализатора.

Согласно ПЭМ-исследованиям, металлические частицы палладия имеют наноразмер (4,3 нм) и равномерно распределены на поверхности носителя (табл., рис. 4, *б*). Частицы палладия устойчивы к агломерации, что хорошо подтверждается ПЭМ-исследованиям (рис. 4, *б, в*) и РФЭС-анализом. После реакции средний размер частиц и соотношение Pd/Si сохраняется практически неизменным (табл., рис. 4, *б, в*).

Высокую активность и стабильность Pd катализатора можно объяснять спецификой взаимодействия между металлическими наночастицами палладия и носителем. Энергия связи Pd $3d_{5/2}$ (335,9 эВ) свежеприготовленного катализатора по данным РФЭС выше, чем для массивного металла (335,2 эВ) [3, 6, 7]. Однако, форма РФЭС пиков Pd $3d_{5/2}$ сопоставима с металлическим палладием, а не с окисленным Pd^{2+} состоянием. Можно предположить некоторую модификацию электронных и структурных свойств металлических частиц Pd вследствие специфического взаимодействия между палладием и нитридом кремния. Изменение электронной плотности на поверхности металлических частиц влияет на адсорбцию реагентов и механизм поверхностных реакций [7]. Увеличение электронной плотности на металлических частицах способствует адсорбции кислорода в активных формах в реакции глубокого окисления метана.

Таким образом, проведенные исследования платиновых и палладиевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана показали, что эффективность нанесенных металлических систем зависит от степени дисперсности активного компонента. Наносистемы проявляют бульшую активность по сравнению с массивными образцами или нанесенными крупными кристаллитами, вследствие отличия их электронных и структурных свойств [1]. Можно предположить, что наблюдаемая в данной работе дезактивация платиновых образцов Pt/Si_3N_4 в реакции глубокого окисления метана связана в основном с агломерацией платиновых частиц на поверхности носителя и, соответственно, со снижением их реакционной способности.

Заключение

– Исследована структура и фазовый состав носителя – нитрида кремния. Носитель представляет собой высоко окристаллизованный материал, содержащий главным образом α-фазу с добавкой β-фазы, в соотношении α/β=5,8.
– Исследованы (0,12...0,87 мас. % Pt)/Si_3N_4 катализаторы, приготовленные пропиткой нитрида кремния ацетилацетонатом металла в растворе толуола, в реакции глубокого окисления метана. Установлена зависимость каталитических свойств платиновых катализаторов от количества нанесенного металла и среднего размера металлических частиц. Обнаружена дезактивация платиновых катализаторов в условиях катализа, что связано с уносом платины и/или с агломерацией металлических частиц в ходе каталитической реакции.
– Сравнительно изучены свойства платиновых и палладиевых катализаторов с одинаковым количеством металла (~0,5 мас. %), нанесенного на нитрид кремния. Показано, что для наночастиц Pd не наблюдается агломерация и унос металлической фазы в процессе катализа. Установлено, что палладиевый катализатор проявляет высокую активность и стабильность в условиях реакции глубокого окисления метана.

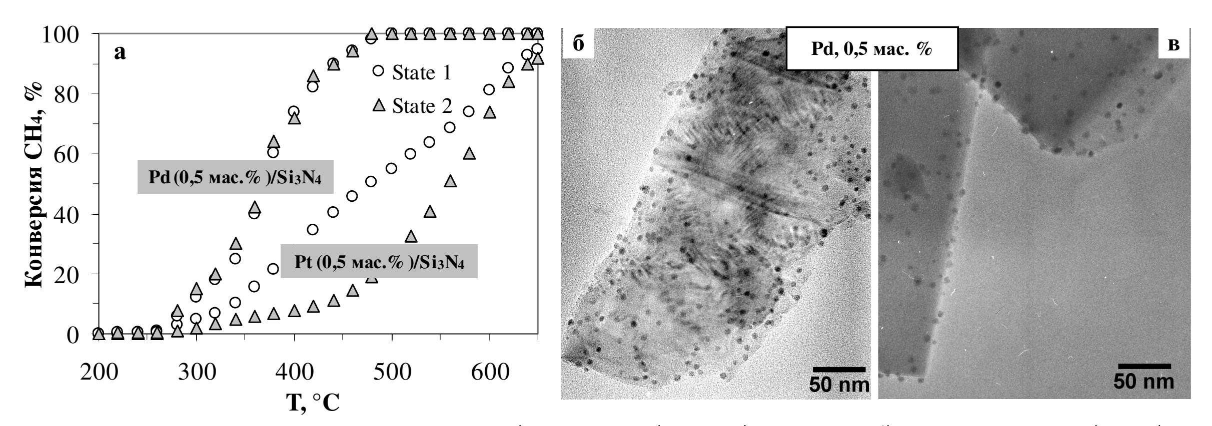


Рис. 4. *Конверсия метана на свежеприготовленных (~0,5 мас. % Pt)/Si_3N_4 и (~0,5 мас. % Pd)/Si_3N_4 катализаторах (State 1) и после выдержки образцов в потоке реакционной смеси (State 2) в течение 3 ч при 650 °С в зависимости от температуры реакции (а); ПЭМ-изображения (~0,5 мас. % Pd)/Si_3N_4 катализатора до (б) и после реакции (в)*

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Научно-исследовательского института катализа (Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France) F.J. Cadete Santos Aires, J.C. Bertolini за помощь в работе, полезные дискуссии и обсуждение результатов исследований.

Экспериментальная работа выполнена в Научно-исследовательском институте катализа (Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France) и Томском государственном архитектурно-строительном университете

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis // Russian Chemical Reviews. – 2001. – V. 70. – № 2. – P. 147–159.
2. Dressler W., Riedel R. Progress in Silicon-Based Non-Oxide Structural Ceramics // Int. J. of Reflectory Metals & Hard Material. – 1997. – V. 15. – P. 13–47.
3. Méthivier C., Massardier J., Bertolini J.C. Pd/Si_3N_4 catalysts: preparation, characterization and catalytic activity for the methane oxidation // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 182. – P. 337–344.
4. Méthivier Ch., Béguin B., Brun M., Massardier J., Bertolini J.C. Pd/SiC Catalysts/Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation // J. Catal. – 1998. – V. 173. – P. 374–378.
5. Nölte J. ICP Emission Spectrometry – A practical guide. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. – 52 p.
6. Moulder J.F., Strickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. – USA: Jill Chastain, 1992. – 181 p.
7. Bertolini J.C., Miegge P., Hermann P., Rousset J.L., Tardy B. On the reactivity of 2D Pd surface alloys obtained by surface segregation or deposition technique // Surface Science. – 1995. – V. 331–333. – P. 651–658.